

METHOD FOR COMBINED REMOVAL OF MERCURY AND NITROGEN OXIDES FROM OFF-GAS STREAMS

Marshall H. Mendelsohn

C. David Livengood

METHOD FOR COMBINED REMOVAL OF MERCURY AND NITROGEN OXIDES FROM OFF-GAS STREAMS

CONTRACTUAL ORIGIN OF INVENTION

The United States Government has rights in this invention pursuant to Contract No. W-31-109-ENG-38 between the U.S. Department of Energy and the University of Chicago, representing Argonne National Laboratory.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

This invention relates to a method for removing toxic and otherwise dangerous impurities from gas streams and, more specifically, this invention relates to a new injection method for removing elemental mercury (Hg^0) and nitrogen oxides (NO_x) from off-gas or flue-gas streams by reacting them with vaporized oxidizing agents.

2. Background of the Invention

Mercury (Hg) was identified as a hazardous air pollutant in Title III of the 1990 Clean Air Act Amendments. It has assumed singular importance for the electric utility industry, particularly after the EPA concluded that coal-fired boilers generate a significant fraction of the total man-made mercury emissions in the United States. Indeed, the EPA has announced its intention to regulate Hg emissions from coal-fired power plants and is expected to propose regulations by 2003.

While utility sources are widely dispersed and seem extremely dilute by typical air-pollution standards, mercury (Hg) can have a lifetime of many months or even years in the atmosphere. Mercury is thus subject to long-range transport, which makes its control a national

and international issue. Indeed, mercury, deposited in terrestrial/aquatic environments, tends to "bio-accumulate" in living organisms at concentrations considered neuro-toxic to animals (including man) at the top of the food chain.

5 Early estimates of utility control costs for mercury using duct injection of activated carbon range from about \$25,000/lb to \$70,000/lb of mercury removed. These costs can be contrasted with those for NO_x control, which tend to be less than \$2.50/lb of pollutant removed, and even that is usually considered expensive. (NO_x is more nitric oxide (NO) with the remainder being nitrogen dioxide (NO₂).) With these high costs for "add-on" controls, techniques that utilize existing flue-gas cleaning systems for mercury and NO_x removal would be desirable from both 10 an economic and operational perspective.

D
O
C
E
P
E
S
15 Dry particulate-matter collectors, such as electrostatic precipitators, have not been shown to be very effective at capturing mercury, but some wet scrubbers installed for flue-gas desulfurization (FGD) have yielded high removals. However, the performances obtained with different scrubber systems have been highly variable with values that have ranged from about 10% to over 80%. Neither technology has any appreciable effect on NO_x emissions.

20 In general, the fate of mercury and other trace elements liberated in the combustion process is influenced by the type of boiler, the operating conditions, other species present in the flue gas, and the type of flue-gas cleanup (FGC) system. Mercury is a particular problem because it belongs to a group of elements and compounds denoted as Class III, which exist primarily in the vapor phase within the boiler and the subsequent FGC system. It can also exist in several chemical species. The valences of mercury and chlorine underscore the likelihood of the covalent association of these two elements. In particular, the presence of chlorine in coal means that mercury can be found in both the elemental and oxidized forms, with the relative amounts depending on such factors as the original ratio of chlorine to mercury in the coal, gas 25 temperatures, and length of exposure of the gas at various temperatures.

30 Another confounding factor in flue gas clean up is sulfur presence. All coals have a measurable sulfur content. Oxidation of coal (through combustion) will produce sulfur oxides (SO_x), which consist mostly of sulfur dioxide (SO₂) with small amounts of sulfur trioxide (SO₃) often present. Sulfur oxides have a detrimental effect upon such oxidizing agents as chlorine and bromine used to remove mercury. For example, while a liquid solution of chloric acid has been used as an oxidizing agent to remove elemental mercury from flue gases, its oxidizing

effect is impeded by the presence of sulfur oxides found in the gases. Specifically, U.S. Patent 5,900,042 awarded to the instant inventor Mendelsohn, et al. on May 4, 1999 discloses a method to convert elemental mercury in a gas stream to soluble mercury compounds. In that patent, removal of elemental Hg varied from 26.9% to 69.6% depending upon the experimental conditions. Hg removal in one set of experiments decreased to 48.2% from 69.6% upon the addition of SO₂ to the simulated effluent gas.

U. S. Patent 5,328,673 awarded to Kaczur, et al. on July 12, 1994 discloses a process for removing NO_x and SO_x from gaseous streams by contacting the gaseous stream with liquid chloric acid.

A disadvantage with the prior methods is that mixing of reactants is hindered when the liquid-phase oxidant contacts the gas-phase effluent. Another disadvantage is the increased energy loss which occurs when cooler liquid-phase oxidants are introduced into a heated reaction zone.

U.S. Patent 5,785,932 awarded to Helfritch on July 28, 1998 discloses a catalytic reactor for oxidizing elemental mercury vapor contained in a flue gas. The method teaches that the condensed mercuric oxide may be captured by a conventional particle collector.

A need exists in the art for a completely gaseous method for simultaneously removing NO_x and elemental Hg from flue streams. The percentage removal of elemental Hg and NO_x must not be diminished appreciably by the presence of other flue gas components such as SO_x. A combined process would have significant economic advantages over the use of two separate technologies for the removal of these two hazardous species.

SUMMARY OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide a method to simultaneously remove elemental Hg and NO_x from flue gas that overcomes many of the disadvantages of the prior art.

Another object of the present invention is to provide a new method for using chloric acid to remove mercury from flue gas. A feature of the invention is that a gaseous oxidizing agent reacts with flue gas. An advantage is that the gas-to-gas interaction enhances oxidation of elemental mercury at least twenty-fold. Another advantage of the invented, single-phase reaction system is that it does not consume thermal energy from the gas stream being treated.

It is another object of the present invention to provide a method of removing elemental Hg that is not adversely affected by the presence of SO_x. A feature of the invention is that SO_x does not reduce the extent of oxidation of elemental mercury and NO_x, as illustrated in Table 2, *infra*.

An advantage is that less oxidizing agent is employed to remove elemental mercury and NO_x in the presence of SO_x . Another advantage is that in some instances SO_x enhances Hg^0 removal.

Still another object of the invention is to provide a more economical method for the combined removal of both elemental Hg and NO_x from flue-gas stream that uses less oxidizing agent. A feature of the invention is that gaseous oxidizing agent contacts the flue-gas streams. An advantage is that approximately 80% less oxidizing agent is utilized for Hg^0 removal and 95% less oxidizing agent for NO removal compared to when liquid phase oxidizing agent is employed. Another advantage is that the method can remove either moiety in the absence or presence of the other.

Briefly, the invention provides a process for removing elemental mercury and NO_x from a gaseous stream comprising vaporizing the aqueous oxidizing agent; contacting the vaporized agent with the gaseous stream for a time and at a temperature sufficient to form water soluble nitrogen and mercury-containing compounds; and removing the water soluble compounds from the gas stream.

Also provided is a method to simultaneously remove mercury and NO_x from flue gas, the method comprising vaporizing an aqueous solution containing an oxidizing agent; contacting the vaporized oxidizing agent with the flue gas for a time and at a temperature sufficient to create soluble fractions of the mercury and nitric oxide; and isolating the fractions from the flue gas.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

The invention together with the above and other objects and advantages will be best understood from the following detailed description of the preferred embodiment of the invention shown in the accompanying drawing, wherein:

The Figure
FIG. 1 is a schematic diagram of the invented process, in accordance with features of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention teaches a method for removing Hg^0 and NO_x from the off-gases of coal-fired power production facilities and other coal-combustion sources. The method is relatively simple, less expensive than current methods, more efficient, and has the advantage of functioning well even in the presence of SO_x . This latter feature facilitates more complete treatment of off-gases from coal-fired power plants and other coal-combustion sources (e.g., coal gasification plants).

Other applications of the invented method include the clean-up of gaseous effluents and

waste streams associated with pulp and paper processing, gold processing, copper and lead smelting, waste incineration, or other operations dealing with mercury effluents.

The procedure involves utilizing gaseous halogen-containing compounds (such as chloric acid or chlorine dioxide) to efficiently oxidize elemental Hg to a water soluble species and at the same time efficiently oxidize nitric oxide (NO) to the more water soluble nitrogen dioxide (NO₂). That the mercury is converted to a water soluble species allows for the utilization of fairly common aqueous scrubbers for final removal and sequestration. Such aqueous scrubbers employ a myriad of different alkaline moieties, including, but not limited to, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, MgCO₃, or CaCO₃ or combinations thereof.

Unlike previous methods for removal of Hg and NO_x, this method simultaneously removes both Hg and NO_x from process off-gas streams. Mercury removal occurs with, or without, the presence of NO_x. When NO_x is present, the inventors postulate one possible mechanism wherein the mercury reacts with a product or an intermediate of the nitric oxide removal process. The reaction involves nitric acid formed from the reaction of nitric oxide with gaseous chlorinated moieties, such as chloric acid and chlorine dioxide. As such, the invention facilitates the interaction between flue-gas constituents to enhance their removal from the flue-gas via the following chemical equations:



This invention also teaches that compared to more common methods, much lower concentrations of chloric acid are effective in removing Hg and NO. This method may be particularly useful for coal-fired utility boilers.

Additionally, the inventors have found that while sulfur dioxide typically has a detrimental effect upon oxidizing agents such as chlorine and bromine, the negative effects of sulfur dioxide are considerably less upon gaseous chloric acid or chlorine dioxide in the invented, single-phase process. In fact, some of the inventors' data show a small improvement in Hg⁰ removal when sulfur dioxide is present in the effluent to be treated.

Aside from utilizing chlorinated acids as oxidizers in the invented method, bromine-

and/or iodine-containing oxidizing agents (such as bromic- and iodic-acids) are also suitable.

Process Detail

Generally, an industrial apparatus for performing the invented method consists of an oxidizing solution vaporization system, a flue gas stream, a reaction vessel, and a scrubber for collecting liquid and gaseous, water-soluble products downstream from the reaction vessel.

5 Principal components of a typical gas stream include, but are not limited to, mercury, nitrogen oxides, sulfur oxides, carbon oxides, hydrochloric acid, oxygen, nitrogen, water vapor, and combinations thereof. A gas stream also may contain inert materials such as argon, helium, neon, and other materials such as krypton, radon and xenon.

10 An exemplary device embodying salient features of the invented protocol is depicted as
11 the Figure
12 numeral 10 in FIG. 1. Oxidizing solution 12 such as chloric acid is first passed through a conduit
13 14 which is in turn in contact with a heat exchanger 16. The heat exchanger 16 is maintained at
14 a temperature sufficient to vaporize the solution. An exemplary heat exchanger is an oil bath
15 into which the conduit 14 is immersed. Oil bath temperatures of approximately 400 to 500°F are
16 sufficient to vaporize suitable oxidizing chlorine-containing solutions, such as chloric acid or
17 chlorine dioxide. In industrial situations, residual heat from processing operations are utilized to
18 facilitate vaporization of oxidizing agents.

20 Alternatively, an already gaseous chlorinated moiety, such as chlorine dioxide, is mixed
21 with a flue gas stream 22, emanating from a boiler 17 and perhaps pretreated with an electro-
22 static precipitator 19.

25 In either case, gaseous oxidizing agent 18 is routed to a reaction chamber 20, which in
26 industrial settings can be nothing more than duct-work for routing gases away from a combus-
27 tion chamber. The oxidizing agent then reacts with flue gas 22 traveling through the reaction
28 chamber 20. The atmosphere of the reaction chamber 20 provides sufficient residence time to
29 facilitate reaction between the mercury and nitric oxide in the flue gas 22 and oxidizing agent
30 contained in the vaporized feed 18. Alternatively, actively mixing oxidizing agent with the flue
31 gas stream will reduce the residence time required, such active mixing effected by situating
32 oxidizing agent entry points in opposition to on-rushing flue gas streams.

33 A suitable concentration of reactants is where the oxidizing agent is present with the flue
34 gas in a weight ratio of between approximately 1:500,000 and 1:100. In bench-top situations,

the inventors have achieved good results where the oxidizing agent is between approximately 0.006 wt. % and 0.06 wt. % of the oxidizing agent-flue gas mixture.

A suitable ratio between oxidizing agent and elemental Hg in the flue gas is a weight ratio of between approximately 100,000 : 1 to 1000 : 1.

5 The presence of particulates in the flue gas are accounted for with a slight increase in reagent concentration and/or volume so as to prevent incomplete reaction due to absorption. Generally, however, particulates are a non-issue inasmuch as the oxidizing agent is added downstream of a particulate collector.

10 The barometric atmosphere of the reaction chamber is not critical and typically is maintained near ambient pressures, i.e., \pm a few inches of water. However, a myriad of pressures can be utilized, depending on the pressure imposed on the system up-stream or down-stream of the reaction chamber.

15 Optionally, a gas analyzer (not shown) can be utilized to determine base-line concentrations and after-treatment concentrations of flue-gas constituents.

20 Downstream, a flue-gas desulfurization scrubber 28 containing an alkaline solution is utilized to capture liquified reaction products, sulfur moieties and other moieties. Such other moieties include NO_2 , SO_2 , SO_3 , Cl_2 , NOCl , HgCl_2 , or excess reagent (ClO_2 , HClO_3) entrained in any vapor phase product stream emanating from the reaction chamber 20.

25 Exemplary wet scrubbers include those disclosed in U.S. Patent No. 5,900,042, to instant inventor Mendelsohn on May 4, 1999, and incorporated herein by reference.

Wet electrostatic precipitators are suitable to collect the product. Such devices are often used with incinerators and are increasingly being considered for use in conjunction with coal-fired boilers since they have potential to remove very fine particulate matter.

30 A means of egress 32 is provided to facilitate final venting of the treated gas 31 from the system 10. In industrial settings, the means of egress may be an effluent stack.

The effects of different residence times of the gases in the reaction vessel 20 are noted in Table 3.

Oxidizing Agent Detail and Preparation

35 Generally, chlorine-containing oxidizing agents are utilized in the invented method. Suitable concentrations of oxidizing agent are where the oxidizing agent is present at from 0.01

wt.% to 5 wt.% of the aqueous solution containing the agent.

With regard to chloric acid, a myriad of avenues exist for procuring the chemical, including a simple reaction sequence utilizing sodium chlorate and sulfuric acid to yield chloric acid in an equilibrium process. That process is disclosed in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Eds.: J.C. Bailar, Jr., H.J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm, and A.F. Trotman-Dickenson, p 1419 (Pergamon Press Ltd., Oxford, England, 1973), and incorporated herein by reference. Further, chloric acid/sodium chlorate solutions are available commercially from a myriad of suppliers, including Tiajin Chenguan Chemicals Ltd. Co. Tianjin, China and Natawest Chemical Company, Tehran, Iran.

10 Commercially available alkali-metal chlorates and chlorites also are suitable.

Lastly, chlorine dioxide is available from a myriad of suppliers. Equipment for generating chlorine dioxide is also readily available.

15 Dilution of the commercially available solutions may be necessary. The oxidizing solutions were diluted herein in order to study the minimal amount of reagent required to achieve a certain level of either Hg or NO removal. Depending on the circumstances it is possible that higher reagent concentrations may be desirable in order to minimize the quantity of solution added. Generally, chlorine species concentrations of between 0.02 wt. % and 5 wt. % for the chloric acid/alkali metal chlorate solutions and 0.1 wt. % to 0.5 wt. % for the alkali metal hypochlorite /hypochlorous acid-chlorine solutions are suitable. Other concentrations are also appropriate.

20 Prior to contact with the flue gas, the oxidizing agents are vaporized. Suitable weight percents of oxidizing agents to the entire mixture are between 0.0007 weight percent and 2.0 weight percent. (In actual laboratory work-ups, upon mixing of the flue gas and the vaporized oxidizing agent, an amount of oxidizing agent was chosen to represent approximately 0.001 wt. % to 0.1 wt. % of the resulting mixture.)

25 Chloric acid amounts in the resulting mixture can range from 0.006 weight percent and 1.5 weight percent. Weight percents of between 0.006 weight % and 0.1 weight % were utilized in the laboratory.

30 Inasmuch as the molecular weight of chlorine dioxide is 80 percent that of chloric acid, weight ranges of from 0.005 wt % to 1.2 wt. % of that moiety to the entire mixture is suitable. In laboratory experiments, amounts of chlorine dioxide were chosen to result in a weight percent of

the entire mixture of between 0.02 and 0.04 weight percent.

The vaporization temperature of the oxidizing agent, just prior to mixture with the subject gas, can be just above the condensation temperature of the aqueous solution (about 212°F or 100°C). Because of the much larger quantity of flue gas present compared to oxidizing solution, 5 the flue gas temperature may be slightly lowered when admitting the "cooler" oxidizing vapors, but there should be a fairly rapid equilibration to nearly the same temperature as the flue gas.

EXAMPLES

A simulated gas stream was supplied. The source of Hg^0 was a calibrated and certified permeation tube from VICI Metronics, Santa Clara, CA, which was placed in a constant-temperature water bath controlled to $\pm 0.5^{\circ}C$. For the majority of the tests, the Hg^0 concentration in the gas was about $40 \mu g/m^3$ in the complete flue gas mixture. Bottled, high-purity (99.998%) nitrogen gas flowed around the permeation tube to produce a gas stream with a constant concentration of Hg^0 . When other flue-gas components were desired, this stream was combined with another gas stream containing nitrogen and components such as carbon dioxide, nitric oxide, and sulfur dioxide. For example, when nitric oxide was present, carbon dioxide was used as a carrier gas for the nitric oxide. Carbon dioxide, nitric oxide, and sulfur dioxide were obtained from bottled gases without further purification. The nominal purities for these gases were as follows: carbon dioxide, 99.5%; nitric oxide,>99.0%; and sulfur dioxide,>99.98%.

After blending, the initial gas composition was checked with standard flue-gas analyzers such as those available from Rosemount Analytical, Orrville, OH. Typical concentrations of the various gas components were as follows: oxygen, 0-1%; carbon dioxide, 14 -16%; nitric oxide, 30 - 450 ppm; and sulfur dioxide, 750 -1,500 ppm.

The gas temperature was kept between 300°F and 350°F. That temperature range is near-typical of power-plant flue gas upstream of a scrubber. Once the feed-gas composition was measured and stabilized, a 3-way valve was turned to divert the gas from the analyzers to a reaction vessel. Gas flow rates were about 5 liters per minute (LPM) for tests with only nitrogen and Hg^0 and about 6 LPM for the other tests.

Commercial solutions of chloric acid and chlorine (sold as sodium hypochlorite solutions) were diluted as necessary and used without further purification as the feed solutions for the new injection method. These oxidizing agents were first vaporized and maintained above their boiling points just prior to and during mixing with the simulated gas stream. The vaporized

5 oxidizing agent was then mixed with the simulated gas stream. The rate of introduction of chloric acid into the reaction vessel varied from 0.0004 to about 0.004 grams/minute. Even lower rates of introduction of chloric acid can be used if less removal is desired or less Hg and/or NO are present. The oxidizing agent and the flue-gas were simultaneously introduced into the reaction zone. Any liquid remaining in the gas stream at the exit of the reaction zone was collected in the liquid sump.

10 Gaseous reactants and products were then directed to a bubbler that contained 200 mL of a 0.15 wt.% sodium hydroxide solution to remove any soluble species before exiting to an ice trap to remove condensables and then to the gas analyzers and a vent.

15 The test duration was typically 15 min. Actual residence times in the reaction zone varied from about 2 seconds to about 9.5 seconds. There was not any systematic variation of temperature. Rather, temperature values typically seen in flue gases of power plants were maintained. As such, temperatures of between 250 °F and 400 °F are suitable.

20 Following each test, liquid samples were saved from the sump and bubbler for total mercury analysis. Analyses were performed by a standard cold-vapor atomic absorption spectrophotometric method (U.S. EPA Method 7470A, SW-846). The estimated accuracy for this method is $\pm 10\%$ or ± 0.02 mg/L, whichever is greater.

25 The results shown in TABLE 1 demonstrate that the invented process simultaneously removes Hg⁰ and nitric oxide. TABLE 1 also shows both Hg⁰ and NO removal increasing with increasing chloric acid concentration in the aqueous oxidizing vapor.

20 *TOTTO*
25 Table 1. Hg⁰ and nitric oxide removals using a new injection method.

Injected Oxidizing Vapor	Hg ⁰ Recovered In Liquid Phase (%)	NO Oxidation Rate (mL/min)
0.10 wt. % chloric acid	87	1.7-2.0
0.04 wt. % chloric acid	57	1.0 - 1.1
0.02 wt. % chloric acid	20	-

30 TABLE 2 shows that the inventors have found a method by which the presence of sulfur dioxide appears not to significantly degrade NO or Hg⁰ removal. In fact, line one of Table 2 shows that SO₂ presence may enhance Hg⁰ removal.

10/20
Table 2. Hg^0 and nitric oxide removals in the presence of SO_2 .

SO_2 presence	Hg^0 Removal	NO Removal
Present	57%	64%
Absent	43%	63-68%

5 TABLE 3 shows that the Hg^0 removal was found to depend strongly on reaction time while nitric oxide removal was relatively insensitive to reaction time within the range studied.
10 TABLE 4 demonstrates a dramatic improvement in NO removal when the oxidizing agent was vaporized into the gas phase versus contacting the NO with small droplets of chloric acid from an ultrasonic atomizer. A similar NO removal can be attained with chloric acid concentrations twenty times lower when vaporization is used.

10/20
Table 3. Hg^0 and nitric oxide removals at different residence time

Injected Oxidizing Vapor	Residence Time (sec)	Hg^0 Recovered In Liquid Phase (%)	NO Oxidation Rate (mL/min)
0.1 wt. % chloric acid	9.5	87	1.7-2.0
0.1 wt. % chloric acid	4	58	1.7-1.9
0.1 wt. % chloric acid	2	35	2.7-2.8

10/20
Table 4. NO Removal Performance for Different Injection Methods

Chloric acid solution concentration	NO Removal (%)	Contacting method
0.80 wt. %	50	Atomization
0.04 wt. %	64	Vaporization

25 Table 5 shows tests that gave about the same Hg^0 removals for a chloric acid solution with about a five-times lower concentration for the new vaporization/injection method as compared to the use of an ultrasonic atomizer.

TO130
5
10

Table 5. Hg⁰ Removal Performance for Different Injection Method

Chloric acid solution concentration	Hg ⁰ Removal (%)	Contacting method
0.20 wt. %	56	Atomization
0.04 wt. %	57	Vaporization

TABLE 6 shows the effects of different Hg⁰ concentrations on the process. As expected, the *total* amount of Hg⁰ removed decreased as the inlet Hg⁰ concentration decreased. However, the *percentage* removal of Hg⁰ increased significantly at the lower inlet concentrations, which are typical of those found in power plant flue gas.

15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
3310
3311
3312
3313
3314
3315
3316
3317
3318
3319
3320
3321
3322
3323
3324
3325
3326
3327
3328
3329
3330
3331
3332
3333
3334
3335
3336
3337
3338
3339
33310
33311
33312
33313
33314
33315
33316
33317
33318
33319
33320
33321
33322
33323
33324
33325
33326
33327
33328
33329
33330
33331
33332
33333
33334
33335
33336
33337
33338
33339
333310
333311
333312
333313
333314
333315
333316
333317
333318
333319
333320
333321
333322
333323
333324
333325
333326
333327
333328
333329
333330
333331
333332
333333
333334
333335
333336
333337
333338
333339
3333310
3333311
3333312
3333313
3333314
3333315
3333316
3333317
3333318
3333319
3333320
3333321
3333322
3333323
3333324
3333325
3333326
3333327
3333328
3333329
3333330
3333331
3333332
3333333
3333334
3333335
3333336
3333337
3333338
3333339
33333310
33333311
33333312
33333313
33333314
33333315
33333316
33333317
33333318
33333319
33333320
33333321
33333322
33333323
33333324
33333325
33333326
33333327
33333328
33333329
33333330
33333331
33333332
33333333
33333334
33333335
33333336
33333337
33333338
33333339
333333310
333333311
333333312
333333313
333333314
333333315
333333316
333333317
333333318
333333319
333333320
333333321
333333322
333333323
333333324
333333325
333333326
333333327
333333328
333333329
333333330
333333331
333333332
333333333
333333334
333333335
333333336
333333337
333333338
333333339
3333333310
3333333311
3333333312
3333333313
3333333314
3333333315
3333333316
3333333317
3333333318
3333333319
3333333320
3333333321
3333333322
3333333323
3333333324
3333333325
3333333326
3333333327
3333333328
3333333329
3333333330
3333333331
3333333332
3333333333
3333333334
3333333335
3333333336
3333333337
3333333338
3333333339
33333333310
33333333311
33333333312
33333333313
33333333314
33333333315
33333333316
33333333317
33333333318
33333333319
33333333320
33333333321
33333333322
33333333323
33333333324
33333333325
33333333326
33333333327
33333333328
33333333329
33333333330
33333333331
33333333332
33333333333
33333333334
33333333335
33333333336
33333333337
33333333338
33333333339
333333333310
333333333311
333333333312
333333333313
333333333314
333333333315
333333333316
333333333317
333333333318
333333333319
333333333320
333333333321
333333333322
333333333323
333333333324
333333333325
333333333326
333333333327
333333333328
333333333329
333333333330
333333333331
333333333332
333333333333
333333333334
333333333335
333333333336
333333333337
333333333338
333333333339
3333333333310
3333333333311
3333333333312
3333333333313
3333333333314
3333333333315
3333333333316
3333333333317
3333333333318
3333333333319
3333333333320
3333333333321
3333333333322
3333333333323
3333333333324
3333333333325
3333333333326
3333333333327
3333333333328
3333333333329
3333333333330
3333333333331
3333333333332
3333333333333
3333333333334
3333333333335
3333333333336
3333333333337
3333333333338
3333333333339
33333333333310
33333333333311
33333333333312
33333333333313
33333333333314
33333333333315
33333333333316
33333333333317
33333333333318
33333333333319
33333333333320
33333333333321
33333333333322
33333333333323
33333333333324
33333333333325
33333333333326
33333333333327
33333333333328
33333333333329
33333333333330
33333333333331
33333333333332
33333333333333
33333333333334
33333333333335
33333333333336
33333333333337
33333333333338
33333333333339
333333333333310
333333333333311
333333333333312
333333333333313
333333333333314
333333333333315
333333333333316
333333333333317
333333333333318
333333333333319
333333333333320
333333333333321
333333333333322
333333333333323
333333333333324
333333333333325
333333333333326
333333333333327
333333333333328
333333333333329
333333333333330
333333333333331
333333333333332
333333333333333
333333333333334
333333333333335
333333333333336
333333333333337
333333333333338
333333333333339
3333333333333310
3333333333333311
3333333333333312
3333333333333313
3333333333333314
3333333333333315
3333333333333316
3333333333333317
3333333333333318
3333333333333319
3333333333333320
3333333333333321
3333333333333322
3333333333333323
3333333333333324
3333333333333325
3333333333333326
3333333333333327
3333333333333328
3333333333333329
3333333333333330
3333333333333331
3333333333333332
3333333333333333
3333333333333334
3333333333333335
3333333333333336
3333333333333337
3333333333333338
3333333333333339
33333333333333310
33333333333333311
33333333333333312
33333333333333313
33333333333333314
33333333333333315
33333333333333316
33333333333333317
33333333333333318
33333333333333319
33333333333333320
33333333333333321
33333333333333322
33333333333333323
33333333333333324
33333333333333325
33333333333333326
33333333333333327
33333333333333328
33333333333333329
33333333333333330
33333333333333331
33333333333333332
33333333333333333
33333333333333334
33333333333333335
33333333333333336
33333333333333337
33333333333333338
33333333333333339
333333333333333310
333333333333333311
333333333333333312
333333333333333313
333333333333333314
333333333333333315
333333333333333316
333333333333333317
333333333333333318
333333333333333319
333333333333333320
333333333333333321
333333333333333322
333333333333333323
333333333333333324
333333333333333325
333333333333333326
333333333333333327
333333333333333328
333333333333333329
333333333333333330
333333333333333331
333333333333333332
333333333333333333
333333333333333334
333333333333333335
333333333333333336
333333333333333337
333333333333333338
333333333333333339
3333333333333333310
3333333333333333311
3333333333333333312
3333333333333333313
3333333333333333314
3333333333333333315
3333333333333333316
3333333333333333317
3333333333333333318
3333333333333333319
3333333333333333320
3333333333333333321
3333333333333333322
3333333333333333323
3333333333333333324
3333333333333333325
3333333333333333326
3333333333333333327
3333333333333333328
3333333333333333329
3333333333333333330
3333333333333333331
3333333333333333332
3333333333333333333
3333333333333333334
3333333333333333335
3333333333333333336
3333333333333333337
3333333333333333338
3333333333333333339
33333333333333333310
33333333333333333311
33333333333333333312
33333333333333333313
33333333333333333314
33333333333333333315
33333333333333333316
33333333333333333317
33333333333333333318
33333333333333333319
33333333333333333320
33333333333333333321
33333333333333333322
33333333333333333323
33333333333333333324
33333333333333333325
33333333333333333326
33333333333333333327
33333333333333333328
33333333333333333329
33333333333333333330
33333333333333333331
33333333333333333332
33333333333333333333
33333333333333333334
33333333333333333335
33333333333333333336
33333333333333333337
33333333333333333338
33333333333333333339
333333333333333333310
333333333333333333311
333333333333333333312
333333333333333333313
333333333333333333314
333333333333333333315
333333333333333333316
333333333333333333317
333333333333333333318
333333333333333333319
333333333333333333320
333333333333333333321
333333333333333333322
333333333333333333323
333333333333333333324
333333333333333333325
333333333333333333326
333333333333333333327
333333333333333333328
333333333333333333329
333333333333333333330
333333333333333333331
333333333333333333332
333333333333333333333
333333333333333333334
333333333333333333335
333333333333333333336
333333333333333333337
333333333333333333338
333333333333333333339
3333333333333333333310
3333333333333333333311
3333333333333333333312
3333333333333333333313
3333333333333333333314
3333333333333333333315
3333333333333333333316
3333333333333333333317
3333333333333333333318
3333333333333333333319
3333333333333333333320
3333333333333333333321
3333333333333333333322
3333333333333333333323
3333333333333333333324
3333333333333333333325
3333333333333333333326
3333333333333333333327
3333333333333333333328
3333333333333333333329
3333333333333333333330
3333333333333333333331
3333333333333333333332
3333333333333333333333
3333333333333333333334
3333333333333333333335
3333333333333333333336
3333333333333333333337
3333333333333333333338
3333333333333333333339
33333333333333333333310
33333333333333333333311
33333333333333333333312
33333333333333333333313
33333333333333333333314
33333333333333333333315
33333333333333333333316
33333333333333333333317
33333333333333333333318
33333333333333333333319
33333333333333333333320
33333333333333333333321
33333333333333333333322
33333333333333333333323
33333333333333333333324
33333333333333333333325
33333333333333333333326
33333333333333333333327
33333333333333333333328
33333333333333333333329
33333333333333333333330
33333333333333333333331
33333333333333333333332
33333333333333333333333
33333333333333333333334
33333333333333333333335
33333333333333333333336
33333333333333333333337
33333333333333333333338
33333333333333333333339
333333333333333333333310<br